

A2102 件1

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2001年12月19日

出願番号

Application Number: 特願2001-386657

[ST.10/C]:

[JP2001-386657]

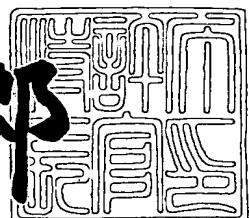
出願人

Applicant(s): 三菱化学株式会社

2002年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3085149

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07838

【提出日】 平成13年12月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 57/07

【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 矢田 修平

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 高崎 研二

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 小川 寧之

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 鈴木 芳郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004854

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン、イソブチレン又は $\tau$ -ブタノールを気相接触酸化する工程と、得られた酸化反応混合物を水と接触させて(メタ)アクリル酸の水溶液を得る工程と、共沸剤の存在下で共沸脱水蒸留を行う工程とから成る(メタ)アクリル酸の製造方法であって、共沸脱水蒸留工程に於て、共沸脱水蒸留塔の原料供給段以上の位置からフェノール系禁止剤を供給し、且つ、原料供給段よりも下段の位置から銅系禁止剤を供給することを特徴とする(メタ)アクリル酸の製造方法。

【請求項2】 共沸脱水蒸留塔が、多孔板塔、充填塔、多孔板塔と充填塔との結合塔の何れかである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 フェノール系禁止剤が、ハイドロキノン、メトキノン又はそれらの混合物である請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】 銅系禁止剤が、ジチオカルバミン酸銅、酢酸銅、炭酸銅およびアクリル酸銅から成る群から選択される少なくとも一種である請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は(メタ)アクリル酸の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、気相接触酸化法による(メタ)アクリル酸の製造方法であって、共沸脱水蒸留塔内部における重合体の生成を防止し、円滑かつ経済的に蒸留を行なうことが出来る共沸脱水蒸留工程を有する(メタ)アクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

気相接触酸化法による(メタ)アクリル酸の製造は、通常、プロピレン、イソブチレン又は $\tau$ -ブタノールを気相接触酸化する工程と、得られた酸化反応混合物を水と接触させて(メタ)アクリル酸の水溶液を得る工程と、共沸剤の存在下

で共沸脱水蒸留を行う工程と、更に得られた粗アクリル酸から軽沸成分および高沸成分を分離する工程とから成る。（メタ）アクリル酸の水溶液は、通常、不純物として酢酸およびアルデヒド類を含有しているため、（メタ）アクリル酸の重合が極めて起こり易い。特に、共沸脱水蒸留装置内に於ける蒸気の濃縮部や凝縮部の様な蒸気の滞留部に於て極めて重合が起こり易い。

## 【0003】

共沸脱水蒸留装置内におけるビニル化合物の重合を防止する方法として、特公昭50-6449号公報および特開平2-193944号公報には、蒸留塔の塔頂部からビニル化合物に重合禁止剤を溶解させた溶液を散布する方法が開示されているが、重合禁止効果は不十分であり、蒸留中にポップコーンポリマーや粘性ポリマーが発生し、（メタ）アクリル酸の製造装置の長期連続操業は不可能である。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、気相接触酸化法による（メタ）アクリル酸の製造方法であって、共沸脱水蒸留塔内部における重合体の生成を防止し、円滑かつ経済的に蒸留を行なうことが出来る共沸脱水蒸留工程を有する（メタ）アクリル酸の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意検討した結果、特定の重合禁止剤の組み合わせ使用により、上記の課題を達成できるとの知見を得、本発明の完成に至った。

## 【0006】

すなわち、本発明の要旨は、プロピレン、イソブチレン又は $t$ -ブタノールを気相接触酸化する工程と、得られた酸化反応混合物を水と接触させて（メタ）アクリル酸の水溶液を得る工程と、共沸剤の存在下で共沸脱水蒸留を行う工程とから成る（メタ）アクリル酸の製造方法であって、共沸脱水蒸留工程に於て、共沸脱水蒸留塔の原料供給段以上の位置からフェノール系禁止剤を供給し、且つ、原料供給段よりも下段の位置から銅系禁止剤を供給することを特徴とする（メタ）

アクリル酸の製造方法に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(メタ)アクリル酸の製造方法は、プロピレン、イソブチレン又は $t$ -ブタノールを気相接触酸化する工程と、得られた酸化反応混合物を水と接触させて(メタ)アクリル酸の水溶液を得る工程と、共沸剤の存在下で共沸脱水蒸留を行う工程とから成る。

【0008】

以下、プロピレンを気相接触酸化してアクリル酸を製造する工程に於て本発明を適用した場合を例として説明する。

【0009】

先ず、プロピレンを気相接触酸化してアクリル酸を得る。気相接触酸化反応は、通常、固定床多管型反応器を使用し、Mo-Bi系複合酸化物触媒の存在下、プロピレンを酸化し、主にアクロレインを製造する前段反応と、前段反応で生成したアクロレインをMo-V系複合酸化物触媒の存在下で酸化してアクリル酸を製造する後段反応工程から成る。

【0010】

工業化されているアクロレイン及びアクリル酸の製造方法の代表例としては、ワンパス方式、未反応プロピレンリサイクル方式および燃焼廃ガスリサイクル方式があるが、本発明に於ては上記3つの方法を含めて、反応方式は限定されない。

【0011】

次いで、上記気相接触酸化反応で得られた酸化反応混合物を水と接触させてアクリル酸の水溶液を得る。アクリル酸の濃度は、通常40重量%以上である。

【0012】

次いで、共沸剤の存在下でアクリル酸の水溶液の共沸脱水蒸留を行う。なお、この共沸脱水蒸留に於ては、水分だけではなく、酢酸も同時に共沸分離されることがある。共沸剤としては、通常、ケトン類、芳香族炭化水素類などの溶媒が使用される。共沸脱水蒸留工程で使用する蒸留塔の種類としては、特に制限はなく

、多孔板塔、泡鐘塔、充填塔、及び、これらを組合せた型の蒸留塔（例えば、多孔板塔と充填塔との組合せ）等の何れも使用でき、好ましくは、多孔板塔、充填塔、多孔板塔と充填塔との結合塔である。

## 【0013】

蒸留塔の材質は、特に限定されないが、アクリル酸を取扱うため、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS317、SUS317L、SUS329J1L、SUS329J2L等のステンレス鋼、ハスティロイ、インコネル等のニッケル系合金が好ましい。

## 【0014】

蒸留塔には溢流堰やダウンカマー（十字流トレイ）を設けてもよい。十字流トレイとしては、泡鐘トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、スパーフラッシュトレイ、マックスフラクストレイ、デュアルトレイ等が例示される。使用する十字流トレイの段数は、通常25～50段（理論段数：5～20）である。

## 【0015】

充填塔を使用する場合、塔内に充填する充填物としては、従来使用されている円柱状、円筒状、サドル型、立方体状、角錐体状の充填物の他、高性能充填物として特殊形状を有する規則的または不規則的な充填物も使用できる。また、2種以上の充填物を組合せて使用してもよい。

## 【0016】

上記の規則的な充填物としては、スルザー・ブラザース（株）製「スルザーパック」、住友重機械工業（株）製「住友スルザーパッキング」、住友重機械工業（株）製「メラパック」、グリッチ（株）製「ジェムパック」、モンツ（株）製「モンツパック」、東京特殊金網（株）製「グッドロールパッキング」、日本ガイシ（株）製「ハニカムパック」、ナガオカ（株）製「インパルスパッキング」等が例示される。

## 【0017】

上記の不規則充填物としては、ノートン（株）製「インタロックスサドル」、日鉄化工機（株）製「テラレット」、BASF（株）製「ポールリング」、マストランスマスター（株）製「カスケード・ミニ・リング」、日揮（株）製「フレキ

シリング」等が例示される。

【0018】

本発明に於て、共沸脱水蒸留塔の原料供給段以上の段ではフェノール系禁止剤を供給し、原料供給段よりも下段の位置では銅系禁止剤を供給する。この様に、蒸留塔内の段によって異なる重合禁止剤を供給することにより、経済的な使用量で十分な重合禁止効果を達成することが出来る。

【0019】

フェノール系禁止剤としては、ハイドロキノン、メトキノン（メトキシハイドロキノン）、クレゾール、フェノール、*t*-ブチルカテコール等が例示され、好ましくは、ハイドロキノン、メトキノン又はそれらの混合物である。これらフェノール系禁止剤は、単独または2種以上組合せて使用される。

【0020】

フェノール系禁止剤の供給量は、蒸留塔に供給されるアクリル酸に対し、通常10～800重量ppm、好ましくは50～600重量ppmである。供給量が少なすぎる場合、重合禁止効果が不十分となる。供給量が多すぎる場合、重合禁止効果には影響を与えないものの、禁止剤が無駄となり経済的に好ましくない。

【0021】

銅系禁止剤としては、酢酸銅、炭酸銅、アクリル酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジペンチルジチオカルバミン酸銅、ジヘキシリジチオカルバミン酸銅、ジイソプロピルジチオカルバミン酸銅、ジイソブチルジチオカルバミン酸銅、メチルイソプロピルジチオカルバミン酸銅、ピペリジイルジチオカルバミン酸銅、モルフォリニイルジチオカルバミン酸銅、ジフェニルジチオカルバミン酸銅などのジチオカルバミン酸銅が例示され、中でもジブチルジチオカルバミン酸銅、酢酸銅、炭酸銅およびアクリル酸銅の少なくとも一種を使用するのが好ましい。これら銅系禁止剤は単独または2種以上組合せて使用される。

【0022】

銅系禁止剤の供給量は、蒸留塔に供給されるアクリル酸に対し、通常1～10

0重量ppm、好ましくは10~80重量ppmである。供給量が少なすぎる場合、重合禁止効果が不十分となる。添加量が多すぎる場合、禁止剤が無駄となるだけでなく、蒸留塔の塔底部の腐食が起こる虞がある。

## 【0023】

上記の重合禁止剤に加え、必要に応じ、一般的に重合禁止剤として使用されるフェノチアジンや酸素ガスを併用してもよい。

## 【0024】

上記のフェノール系禁止剤や銅系禁止剤は、常温で液体又は固体であるためにそのまま所定の段に供給することも出来るが、これらの禁止剤は少量使用するだけでアクリルモノマーの重合を十分に防止できるため、溶媒を使用して溶液またはスラリーとして使用することが、均一に供給できること及びコスト削減の観点から好ましい。共沸脱水蒸留塔の原料供給段にフェノール系禁止剤を供給することも出来、この場合、フェノール系禁止剤は原料に溶解して使用するのが好ましい。

## 【0025】

上記の溶媒としては、水または有機溶媒が使用される。有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボン酸、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステルが挙げられ、これら溶媒は2種以上組合せて使用してもよい。中でも、水・トルエン混合物、水・アクリル酸混合物、アクリル酸2量体や3量体を含有する粗アクリル酸が好ましい。

## 【0026】

本発明の蒸留操作は、連続式蒸留でもバッチ式蒸留でも適用可能である。蒸留操作条件は、アクリルモノマーに含有される不純物の種類や含有量などを考慮して決定され、特に限定されない。

## 【0027】

共沸脱水蒸留塔の塔底缶出液温度は100°C以下であることが好ましい。共沸脱水蒸留は、通常、減圧下で行われるため、塔頂の減圧度を調節することにより

塔底缶出液温度を制御できる。共沸脱水蒸留の塔頂の圧力は、通常、13.3～39.9 kPa (100～300 mmHg) に調節される。

## 【0028】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、下記の実施例および比較例中の単位 ppm は、何れも重量を基準とする。

## 【0029】

## 実施例1：

塔底部に 1000 ml のガラス製フラスコ、塔頂部に留出管、中央部に原料供給管をそれぞれ備えた充填塔を使用して、アクリル酸水溶液の共沸蒸留を行った。供給原料は、プロピレンの気相接触酸化反応によって得られた粗アクリル酸を使用して調製した。組成は、アクリル酸 51.5 重量%、酢酸 2.5 重量%、水 46.0 重量% であった。

## 【0030】

上記のアクリル酸水溶液に、フェノール系禁止剤であるハイドロキノン及びメトキノンをそれぞれアクリル酸に対し 200 ppm 添加した。蒸留塔へ上記のアクリル酸水溶液を溶液として 275 g / hr の供給量で供給した。また、充填物底部から理論段 1 段目相当に、ジブチルジチオカルバミン酸銅のアクリル酸溶液（供給原料のアクリル酸に対し 60 ppm 相当）を溶液として 10 g / hr の供給量で供給した。共沸剤としてはトルエンを使用し、還流液として循環させながら蒸留を行った。また、塔底部よりキャピラリー管を使用して空気を 5 ml / 分の量で供給した。操作条件を以下の表 1 に示す。

## 【0031】

## 【表 1】

塔底温度： 90 °C

塔頂温度： 50 °C

塔頂圧力： 23.94 kPa (180 Torr)

## 【0032】

定常状態に於て、塔底からの抜出液についてガスクロマトグラフィーによる分析を行った結果、組成は、アクリル酸：89.7重量%、酢酸：3.7重量%、水：0.3重量%、トルエン：6.3重量%であった。10時間の連續運転に於て、塔内および塔底液での重合体の発生は認められなかった。

## 【0033】

## 実施例2～3及び比較例1～3

禁止剤の種類、添加位置を変更した以外は実施例1と同様の操作で共沸脱水蒸留を行った。結果を以下の表2及び表3に示す。評価のための連続蒸留時間は実施例1と同様に10時間としたが、10時間未満に於て「停止」と記載されている比較例については、塔内に発生したアクリル酸重合体による閉塞のため、塔底と塔頂との圧力差が1.33kPa(10Torr)以上となり、連続蒸留が不可能であったものである。

## 【0034】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3
フェノール系禁止剤	ハイドロキノン (200ppm) メトキノン (200ppm)	ハイドロキノン (200ppm) メトキノン (200ppm)	ハイドロキノン (200ppm) メトキノン (200ppm) フェノチアジン (200ppm)
フェノール系禁止剤供給位置	原料供給段	還流段	原料供給段
銅系禁止剤	ジブチルジチオカルバミン酸銅 (60ppm)	ジブチルジチオカルバミン酸銅 (60ppm)	ジブチルジチオカルバミン酸銅 (60ppm)
銅系禁止剤供給位置	理論段1段目	理論段1段目	理論段1段目
結果	・10時間蒸留 ・底部の濁りは認められず	・10時間蒸留 ・底部の濁りは認められず	・10時間蒸留 ・底部の濁りは認められず

【0035】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3
フェノール系禁止剤	ハイドロキノン (200ppm) メトキノン (200ppm)	メトキノン (200ppm)	—
フェノール系禁止剤供給位置	原料供給段	原料供給段	—
銅系禁止剤	—	ジブチルジチオカルバミン酸銅 (60ppm)	ジブチルジチオカルバミン酸銅 (60ppm)
銅系禁止剤供給位置	—	原料供給段	理論段1段目
結果	・8時間で停止 ・底部白濁	・5時間で停止 ・底部の濁りは認められず	・2時間で停止 ・底部の濁りは認められず

【0036】

## 【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、気相接触酸化法による(メタ)アクリル酸の製造方法の共沸脱水蒸留工程に於て、共沸脱水蒸留塔内部における重合体の生成を防止し、円滑かつ経済的に蒸留を行なうことが出来るため、本発明の工業的価値は高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気相接触酸化法による（メタ）アクリル酸の製造方法であって、共沸脱水蒸留塔内部における重合体の生成を防止し、円滑かつ経済的に蒸留を実施できる共沸脱水蒸留工程を有する（メタ）アクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 プロピレン、イソブチレン又は $t$ -ブタノールを気相接触酸化する工程と、得られた酸化反応混合物を水と接触させて（メタ）アクリル酸の水溶液を得る工程と、共沸剤の存在下で共沸脱水蒸留を行う工程と、更に得られた粗アクリル酸から軽沸成分および高沸成分を分離する工程とから成る（メタ）アクリル酸の製造方法であって、共沸脱水蒸留工程に於て、共沸脱水蒸留塔の原料供給段以上の位置からフェノール系禁止剤を供給し、且つ、原料供給段よりも下段の位置から銅系禁止剤を供給することを特徴とする（メタ）アクリル酸の製造方法

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名 三菱化学株式会社